

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-200084

(P2001-200084A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 J 9/12	C E P	C 0 8 J 9/12	C E P 4 F 0 7 4
B 2 9 C 51/06		B 2 9 C 51/06	4 F 2 0 8
51/10		51/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 1/12		C 0 8 L 1/12	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-7650(P2000-7650)

(22)出願日 平成12年1月17日(2000.1.17)

(71)出願人 000129404

鈴木総業株式会社

静岡県清水市宮加三789番地

(72)発明者 中西 幹育

静岡県庵原郡富士川町木島846-8

(74)代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性でかつ機械的特性や熱賦形性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡体、及び生分解性でかつ機械的特性や寸法安定性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡成形品

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 セルロース・アセテート系樹脂発泡体を用いて得られた生分解性でかつ機械的特性や寸法安定性に優れた成形品を提供する。

【解決手段】 発泡性樹脂組成物はセルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して10~100重量部の割合で、コーンスターチ、米粉、デンプン、木粉、藻、もみがら、おから、麩、キチン及びキトサンから選ばれる少なくとも1種の生分解性付与材を含有すること、さらにはセルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して10~100重量部の割合でポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の改質材を含有し、熱賦形、圧縮成形、真空成形又は圧空成形してなる生分解性でかつ機械的特性や寸法安定性に優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロース・アセテート系樹脂を主成分として含有する発泡性樹脂組成物を押し出しすると同時に水分の気化膨張力により発泡させることにより製造してなるセルロース・アセテート系樹脂発泡体において、上記発泡性樹脂組成物は、セルロース・アセテート系樹脂 100 重量部に対して 10～100 重量部の割合で、コーンスターチ、米粉、デンプン、木粉、蜜、もみがら、おから、麩、キチン及びキトサンから選ばれる少なくとも 1 種の生分解性付与材（A）を含有することを特徴とする、生分解性でかつ機械的特性や熱賦形性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡体。

【請求項 2】 上記発泡性樹脂組成物は、さらに、セルロース・アセテート系樹脂 100 重量部に対して 10～100 重量部の割合で、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びエチレン・酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の改質材（B）を含有することを特徴とする、請求項 1 記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体。

【請求項 3】 上記発泡性樹脂組成物は、さらに、生分解性可塑剤（C）、生分解性調整剤（D）、及び発泡調整剤（E）から選ばれる少なくとも 1 種の物質を含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 2 記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体。

【請求項 4】 上記生分解性可塑剤（C）は、ポリアルキレングリコール、多価アルコール及びポリカプロラクトンから選ばれる少なくとも 1 種であり、その含有量は、セルロース・アセテート系樹脂 100 重量部に対して 10～30 重量部の割合であることを特徴とする、請求項 3 記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体。

【請求項 5】 上記生分解性調整剤（D）は、酸化チタン類からなる光触媒であり、その含有量は、セルロース・アセテート系樹脂 100 重量部に対して 0.1～50 重量部の割合であることを特徴とする、請求項 3 記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体。

【請求項 6】 上記発泡調整剤（E）は、タルクであり、その含有量は、セルロース・アセテート系樹脂 100 重量部に対して 5～50 重量部の割合であることを特徴とする、請求項 3 記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体を所望の形状に熱賦形、圧縮成形、真空成形、又は圧空成形してなることを特徴とする、生分解性でかつ機械的特性や寸法安定性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、生分解性でかつ機械的特性や熱賦形性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡体及び生分解性でかつ機械的特性や寸法安定

性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡成形品に関し、さらに詳しくは、主原料となるセルロース・アセテート系樹脂に特定の生分解性付与材又はさらに改質材としてのポリオレフィン系樹脂を添加した発泡性樹脂組成物を水発泡させることにより製造してなる、生分解性でかつ機械的特性や熱賦形性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡体、及び生分解性でかつ機械的特性や寸法安定性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡成形品に関する。そして、本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体や発泡成形品は、従来のセルロース・アセテート系樹脂発泡体や発泡成形品に欠けていた生分解性を維持しながらも機械的特性、熱賦形性、寸法安定性等に優れるという特性のため、断熱材、緩衝材、食品包装容器、農業・建設・土木用フィルムなどの各種用途に好適である。

【0002】

【従来の技術】 従来、合成樹脂からなる発泡体は、多種多様のものが製造され、食品包装容器、水質浄化材、断熱材、緩衝体等の幅広い分野で活用されてきた。近年、これら合成樹脂発泡体の需要は、年々増加する傾向にあり、このため廃棄される量も年々増加して、環境問題、公害問題として、大きく社会的にクローズアップされてきている。しかし、廃棄合成樹脂発泡体を再生利用するには、社会的規模の様々な対応が求められ、一方、焼却処分するには、有害ガスの発生防止、高熱発生による焼却炉の劣化防止など、山積されている問題が多く、廃棄処理が容易である発泡体の開発が強く望まれている。

【0003】 このような要求に対して、これら合成樹脂（例えばポリスチレン等）を生分解性樹脂で置換えた発泡体が種々提案されている。例えば、特開平 5-320405 号公報、特開平 6-32928 号公報などには、セルロースアセテートなどのセルロースエステル誘導体からなる発泡体が開示されている。この発泡体は、断熱材、緩衝材、食品包装容器などとして利用されている。また、生分解性樹脂としては、上記セルロースアセテートなどのセルロースエステル誘導体の他、例えば、アミロースや木粉のエステル誘導体、セルロース・キトサン混合体、ポリヒドロキシ酪酸及びその誘導体、プルラン、ポリエステル・ナイロン共重合体、デンプンとポリエチレンとのブレンド体など種々の生分解性樹脂が知られており、これらを用いて発泡体を製造する試みも種々なされている。しかし、これまでに得られたセルロースアセテートを始めとする生分解性樹脂からなる発泡体は、用いた生分解性樹脂などの種類により多少の差はあるものの、生分解性の面では満足できる域に達していても、機械的特性、熱賦形性、寸法安定性等の他の特性面では未だ充分とはいえないのが現状であった。一方、近年、かかるセルロース・アセテート系樹脂発泡体の用途開発が進むにつれて、従来はあまり重要視されなかった、生分解性と、機械的特性、熱賦形性、寸法安定性等

の他の特性とを兼備したセルロース・アセテート系樹脂発泡体に対する需要が高まり、その結果、生分解性を維持しながらも、成形品に賦形する際の型内成形が容易であり、しかも寸法安定性や機械的特性が良好であるセルロース・アセテート系樹脂発泡体の実用的な技術開発が強く望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来のセルロース・アセテート系樹脂発泡体がもつ問題を解消し、主原料となるセルロース・アセテート系樹脂に特定の生分解性付与材又はさらに改質材としてのポリオレフィン系樹脂を添加した発泡性樹脂組成物を水発泡させることにより得られた、製造するのに複雑な工程が必要でなく、しかも生分解性でかつ機械的特性や熱賦形性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡体、及びこのセルロース・アセテート系樹脂発泡体を用いて得られた、生分解性でかつ機械的特性や寸法安定性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡成形品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に対し鋭意研究を重ねた結果、セルロース・アセテート系樹脂を主原料とする発泡性樹脂組成物中に、コーンスターチ、米粉、デンプン、木粉、藁、もみがら、おから、麩、キチン及びキトサンから選ばれる少なくとも1種の生分解性付与材を特定の割合で添加することにより、セルロース・アセテート系樹脂発泡体により高い生分解性が付与されることを見出し、さらには、上記発泡性樹脂組成物中に、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びエチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の改質材を特定の割合で添加することにより、セルロース・アセテート系樹脂発泡体が、驚くべきことに、生分解性を維持しながらも、成形品に賦形する際の型内成形が容易であり、しかも寸法安定性や機械的特性が良好であることを見出した。そして、本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0006】すなわち、本発明によれば、(1)セルロース・アセテート系樹脂を主成分として含有する発泡性樹脂組成物を押し出しすると同時に水分の気化膨張力により発泡させることにより製造してなるセルロース・アセテート系樹脂発泡体において、上記発泡性樹脂組成物は、セルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して10～100重量部の割合で、コーンスターチ、米粉、デンプン、木粉、藁、もみがら、おから、麩、キチン及びキトサンから選ばれる少なくとも1種の生分解性付与材(A)を含有することを特徴とする、生分解性でかつ機械的特性や熱賦形性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡体を提供される。

【0007】また、本発明によれば、(2)上記発泡性樹脂組成物は、さらに、セルロース・アセテート系樹脂

100重量部に対して10～100重量部の割合で、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂及びエチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれる少なくとも1種の改質材(B)を含有することを特徴とする、上記(1)記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体を提供される。

【0008】さらに、本発明によれば、(3)上記発泡性樹脂組成物は、さらに、生分解性可塑剤(C)、生分解性調整剤(D)、及び発泡調整剤(E)から選ばれる少なくとも1種の物質を含有することを特徴とする、前記(1)又は(2)記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体を提供される。

【0009】さらにまた、本発明によれば、(4)上記生分解性可塑剤(C)は、ポリアルキレングリコール、多価アルコール及びポリカプロラクトンから選ばれる少なくとも1種であり、その含有量は、セルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して10～30重量部の割合であることを特徴とする、上記(3)記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体、或いは、(5)上記生分解性調整剤(D)は、酸化チタン類からなる光触媒であり、その含有量は、セルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して0.1～50重量部の割合であることを特徴とする、上記(3)記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体、或いは、(6)上記発泡調整剤(E)は、タルクであり、その含有量は、セルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して5～50重量部の割合であることを特徴とする、上記(3)記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体を提供される。

【0010】さらにまた、本発明によれば、前記(1)～(6)記載のセルロース・アセテート系樹脂発泡体を所望の形状に熱賦形、圧縮成形、真空成形、又は圧空成形してなることを特徴とする、生分解性でかつ機械的特性や寸法安定性にも優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡成形品が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】1. セルロース・アセテート系樹脂

本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体に用いられるセルロース・アセテート系樹脂は、天然物に近い化学構造を持つために環境中の微生物等によって分解する性能、すなわち生分解性能を持っているものであり、セルロース・アセテートを主成分として含むものである。副成分として、本発明の目的を損なわない範囲でさらに配合してもよい他の生分解性樹脂は、特に限定されるものではなく、一般に生分解性樹脂として用いられているものならば何でも使用することができる。これらに該当するものとしては、例えば、スターチ系生分解性樹脂、セルロース系生分解性樹脂などが挙げられる。

【0013】セルロース・アセテート系樹脂中で主成分として含まれるセルロース・アセテートは、通常、綿の

実から得られるリンター、又は木材パルプのセルロースに酢酸を反応させることにより製造される。本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体に用いられるセルロース・アセテートとしては、通常「酢酸セルロース」として市販されているグレードのものならば何でもよいが、その中でも、セルロースの酢酸エステル化度が、セルロースに結合している酢酸の重量割合で表される酢化度でいて45%以上であるようなものがよく、特に酢化度が47~60%（セルロース1単位当たりの結合アセチル基の数は1.9~2.8）のものが好ましい。酢化度が45%未満の場合には、熔融温度が高くなりすぎるため、安定して発泡体に熔融成形することが困難となる。

【0014】セルロース・アセテートは、物性面では、軟質又は中硬質のものがよく、表面硬度がロックウェル硬さで、 $HR=80\sim 100$ のもの、衝撃強度が $20\sim 30\text{ kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ のものが好ましく用いられる。さらに、成形加工性の観点から、軟化して流動を始める軟化点（流出温度）が $150\sim 170^\circ\text{C}$ のもの、ASTM D 648に規定された荷重 $18.6\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の条件での熱変形温度が、 $44\sim 55^\circ\text{C}$ のものが好ましく用いられる。一方、硬質のものでは、安定して発泡体に熔融成形することが困難となる。

【0015】また、本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体に用いられるセルロース・アセテート系樹脂には、単に酢酸基をもつアセテートの他に、プロピオン酸或いは酪酸を混合使用したセルロース・アセトプロピオネートや、セルロース・アセトブチレートも含まれ、熔融点、吸水率、溶剤に対する溶解性等の観点から酸の混合比率を適宜選択して使用できる。

【0016】さらに、セルロース・アセテート系樹脂発泡体は、セルロースアセテート自体より遊離する酢酸臭を除去するために、食品包装容器、水質浄化材、断熱材、緩衝体等の用途にあつては、通常、行う弱アルカリ溶液処理等を施してもよく、また、育苗ポットや防草シートなどに用いられる場合には、酢酸自身が抗菌性付与のために役立つことから、酢酸臭を除去するための後処理を行う必要がなく、発泡体中にセルロースアセテートから遊離した酢酸が残存してもよい。

【0017】また、本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体に用いられるセルロース・アセテート系樹脂は、生分解性能を持っている。しかし、自然界においてこれを分解する微生物、すなわちバクテリアの存在密度が低い場合もあり、この場合、生分解も比較的ゆっくり行われる。ところが、素材を調整することにより、生分解も含む分解速度を促進させることが可能である。例えば、生分解性樹脂中に、生分解性調整剤として、光触媒を含有させると、紫外線照射等を受ける自然環境下では、生分解とは別に新たに光分解が起こり、この場合には、生分解と光分解の両作用により分解速度が一層促進

されることになる。その光触媒としては、酸化チタン類、酸化亜鉛、カドミウムサルファイトなどの公知の光触媒を挙げることができ、中でも酸化チタン類が無害であつて、化学的に安定、かつ安価でもあり、好ましく用いられる。酸化チタン類としては、例えば、石原産業株式会社製の光触媒用酸化チタンSTシリーズ、及びSTSシリーズのものを挙げることができる。

【0018】生分解性樹脂中への生分解性調整剤としての光触媒の含有量は、必要に応じて、発泡体の光分解能力を調節するために、適宜増減することができるが、通常、生分解性樹脂、すなわちセルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して、光触媒0.1~50重量部であり、好ましくは0.5~10重量部である。光触媒の含有量が0.1重量部未満では、光分解効果が小さすぎ、一方、50重量部を超えると、発泡性や成形性に支障が生じる恐れがある。

【0019】2. 生分解性可塑剤（C）

本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体において、発泡体を円滑に得るために用いられる特定の生分解性可塑剤成分は、前記セルロース・アセテート系樹脂の軟化点より低い温度の融点を有する生分解性可塑剤からなり、ポリアルキレングリコール、多価アルコール及びポリカプロラクトンから選ばれる少なくとも1種である。

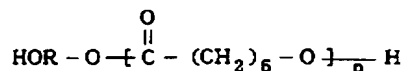
【0020】ポリアルキレングリコールとしては、エチレンオキシド（オキシエチレン）、プロピレンオキシド（オキシプロピレン）又は両者の混合物を原料として開環重合して製造されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどであり、中でもポリエチレングリコールは、生分解性等の点から、特に好ましく用いられる。また、ポリオキシアルキレングリコールのモノエーテル、ジエーテル、ジオールを用いてもよい。さらに、ポリオキシアルキレングリコールとしては、オキシエチレンとオキシプロピレンのブロック又はランダム重合でもよく、生分解性等の点からオキシエチレンとオキシプロピレンの割合は、オキシエチレンの割合が50重量%~100重量%が好ましい。これらのポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレングリコールの分子量は、特に限定する必要はないが、2000程度以下、特に200~2000が好ましい。

【0021】生分解性可塑剤として用いることができる多価アルコールとしては、グリセリン、ソルビトール、1,3ブタンジオール、ジグリセリン、ポリグリセリンなどを挙げることができ、生分解性を有する高沸点のものである。

【0022】さらに、生分解性可塑剤として用いることができるポリカプロラクトンとしては、次の一般式で表される脂肪族ポリエステルが挙げられるが、この脂肪族ポリエステルの市販品としては、例えば、日本ユニカー株式会社販売の「トーン」（商品名）がある。

【0023】

【化1】



【0024】（式中、Rは、脂肪族部分を表し、nは正の整数である。）

【0025】本発明において、生分解性可塑剤の一つとして用いるポリカプロラクトンは、生分解性であるばかりでなく、非水溶性であり、さらに、好都合なことは、加熱によりセルロース・アセテート系樹脂を可塑化する働きがあるため、可塑剤として働き、通常セルロース・アセテート系樹脂発泡体を製造する際に必要な可塑剤を何ら添加しなくても、セルロース・アセテート系樹脂発泡体を得られ、その上、水溶性可塑剤を用いていないため、水分との接触による可塑剤の溶出といった弊害をも回避することができるという利点がある。

【0026】また、本発明に用いられる特定の生分解性可塑剤は、上記のように、融点がセルロース・アセテート系樹脂の軟化点以下であることが必要である。そのうち、好ましい融点は、100℃以下、特に好ましい融点は、60℃近傍である。このような融点を有する生分解性可塑剤を生分解性樹脂に添加すると、生分解性樹脂中の水分の沸点が上昇するため、セルロース・アセテート系樹脂発泡体は、緻密かつ均一となり、品質の均一で良質なセルロース・アセテート系樹脂発泡体が簡単且つ容易に得ることが可能となる。一方、融点がセルロース・アセテート系樹脂の軟化点以上である可塑剤、例えば高分子量のポリエチレングリコールやポリカプロラクトンを用いると、生分解性であっても、可塑化する働きをしないため、良好なセルロース・アセテート系樹脂発泡体を得られない。

【0027】本発明において、生分解性可塑剤の配合量は、セルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して、20～50重量部、好ましくは25～45重量部の範囲であることが重要である。配合量が20重量部未満であると、セルロース・アセテート系樹脂を可塑化する働きが乏しく、満足する発泡体を得られない。一方、50重量部を超えると、その可塑化する効果が過度となり、好ましくない。

【0028】3. 改質材（B）

本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体においては、セルロース・アセテート系樹脂自体が元来具備する生分解性を維持しながらも、機械的特性、熱賦形性、寸法安定性等の他の特性を付与するために、改質材として機能するポリオレフィン系樹脂が用いられる。本発明で用いられる改質材としてのポリオレフィン系樹脂は、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLPE）、低分子量ポリエチレン（LMWPE）及び高分子量ポリエ

チレン（HMWPE）等のポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、並びにポリプロピレン樹脂等であり、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂が経済性の点から好ましく用いることができ、また、ポリエチレン、中でも低分子量ポリエチレン（LMWPE）が生分解性の点から最も好ましく用いることができる。

【0029】ポリオレフィン系樹脂を添加することにより、本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体には、経済性に加えて、例えば、曲げ強さや引張り強さを増すことができ、加工性と機能性を高めることができる。通常、安定で化学的に飽和したポリオレフィン系樹脂を必要に応じて適量添加して、得られるセルロース・アセテート系樹脂発泡体の各種用途や使用態様に適合させることができる。

【0030】本発明において、改質材成分であるポリオレフィン系樹脂の配合量は、セルロース・アセテート系樹脂100重量部に対して、10～100重量部、好ましくは10～50重量部の範囲であることが重要である。配合量が10重量部未満であると、熱融着性が十分でなく、得られた発泡体自体の引張り強度等の機械的特性が向上せず、発泡体成形品として、満足する性能のものが得られない。一方、100重量部を超えると、機械的性能や経済性に優れるものの、得られた発泡体全体の生分解性能に問題が生じてくる。特に、改質材成分であるポリオレフィン系樹脂が、好ましい配合量である10～50重量部の範囲にあると、得られた発泡体は、生分解性能と機械的特性が適度となり、その結果、発泡成形品の使用期間中は分解せず、用済み後は土壤中で分解消滅を可能とする生分解性であって、焼却処理をしても有毒ガスや焼却炉劣化の問題がなく、寸法安定性や機械的特性にも優れているものとなり得る。

【0031】4. 生分解性付与材（A）

本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体において、セルロース・アセテート系樹脂自体が元来生分解性を有しているが、改質材としてポリオレフィン系樹脂を用いているために、その生分解性能を維持し付与する生分解性付与材が発泡性樹脂組成物中の必須成分として用いられる。

【0032】本発明で用いられる生分解性付与材は、コーンスターチ、米粉、デンプン、木粉、藁、もみガラ、おから、麩（小麦の皮）、キチン及びキトサンから選ばれる少なくとも1種である。コーンスターチは、とうもろこしデンプン（粒子径が約15μm）であり、米粉（粒子径が約5μm）もデンプンの一種であり、デンプンとしては、デンプン粒子径の比較的小さいものを用いることができる。また、キチンは、カニやエビなどの甲殻類や、ハマグリやカキなどの貝類など生物中に分布する塩基性多糖類であり、キトサンは、キチンを加水分解して脱アセチル化した塩基性高分子である。

【0033】一般に、高分子物質やプラスチックの微生物分解は、まず初めに、微生物が体外に分泌する加水分解酵素によって、高分子鎖がバラバラに切断されて低分子量の化合物となり、次いで、分解生成物は、微生物体内に取り込まれて、各種の生体分子や二酸化炭素と水に代謝される。そして、酵素の触媒作用は、高い基質特異性を示す点に特徴があるために、酵素の分解速度は、プラスチックの分子構造によって大きく変化する。したがって、微生物による生分解性は、酵素による分解速度とともに、環境中でその酵素を分泌する微生物の密度分布に影響される。すなわち、ある環境では、生分解性物質であっても、その生分解性物質を分解する酵素を分泌する微生物が無い又は少なければ、生分解性能を有しないことになる。そのため、どのような環境中でも、本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体が分解又は分解を促進するために、本発明で用いられる生分解性付与材は、セルロース・アセテート系樹脂や生分解性可塑剤と異なる種類の物質である生分解性付与材が好ましい。具体的には、セルロース系や生分解性可塑剤（すなわち、ポリアルキレングリコール、多価アルコール及びポリカプロラクトン）以外のコーンスターチ、米粉、デンプン、おから、キチン及びキトサンが好ましく、中でも経済性の点から、コーンスターチやおからなどが特に好ましい。

【0034】さらに、生分解性について、詳述すると、本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体において、直接的生分解性成分は、前記したセルロース・アセテート系樹脂と生分解性可塑剤に、この生分解性付与材を加えたものであるが、該直接的生分解性成分に、熱可塑性ポリマー成分、すなわちポリオレフィン系樹脂である改質材成分を組合せて、はじめて実用的なセルロース・アセテート系樹脂発泡体となるものである。この実用的なセルロース・アセテート系樹脂発泡体は、緩衝材や包装材、農業・建設・土木用フィルムとしての使用に適し、その意図された目的や用途に使用されている間は、その発泡体としての優れた特性と構造的完全性を保持し、その目的を達成したときは、適当な環境下で分解作用により分解するものである。

【0035】その生分解する作用機構は、明確になっていないが、本発明者は、次のように推察している。すなわち、有用物体から無害な生成物への分解過程において、直接的生分解性成分と熱可塑性ポリマー成分からなるセルロース・アセテート系樹脂発泡体は、三つの分解段階を経る。第1段階は、直接的生分解性成分の生物学的除去や分解により、セルロース・アセテート系樹脂発泡体の重量減少を生じ、高多孔性物質を生成する過程である。第2段階は、第1段階の高多孔性化により、熱可塑性ポリマー成分の主鎖である長鎖炭素-炭素結合の露出面積を増加させ、その炭素-炭素結合が酸化劣化して、短鎖化する過程である。第3段階は、短鎖化した炭素-

炭素結合や低分子量断片が微生物により代謝分解する過程である。

【0036】したがって、本発明の発泡性樹脂組成物には、直接的生分解性成分（すなわち、セルロース・アセテート系樹脂、生分解性可塑剤及び生分解性付与材成分）と、限定された有効期間を有する安定化成分（すなわち、熱可塑性ポリマー成分）とを含有することに特徴があり、特に、どのような環境下でも微生物による第1段階の直接的生分解性成分の生物学的除去や分解が促進されるように異なった3種類の生分解性成分を含有することに特徴があり、さらに、第2段階の酸化劣化を促進する過酸化物を含有する成分、すなわちパーオキサイド価やアルデヒド価の高い油脂やケトン類を、生分解調整剤として生分解又は形態崩壊するまでの期間に応じて適宜添加することが望ましい。また、熱可塑性ポリマー成分、すなわちポリオレフィン系樹脂を分解するため又は分解を促進するために、ポリオレフィン系樹脂に、分解性付与添加剤として市販されている光分解性付与添加剤及び生分解性付与添加剤を添加・含有してもよい。光分解性付与添加剤としては、ジチオカルバミン酸の鉄あるいは銅塩、ベンゾフェノン、ジルコニウムのカルボン酸塩、ステアリン酸セリウム、酸化チタン、及びそれらの組合せなどが挙げられ、また、生分解性付与添加剤としては、自動酸化剤（例えば、遷移金属類）や、ノボン・ジャパン社製の商品名「デグラノボン」等が挙げられる。

【0037】5. 発泡性樹脂組成物

本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体に用いられる発泡性樹脂組成物は、前記した如く、セルロース・アセテート系樹脂に、所定量の特定生分解性可塑剤と、改質材としてのポリオレフィン系樹脂と、生分解性付与材と、発泡剤としての水分とを配合することにより調製される。発泡剤としての水分の配合割合は、セルロース・アセテート系樹脂、生分解性可塑剤、ポリオレフィン系樹脂及び生分解性付与材からなる樹脂成分100重量部に対して、3～100重量部、好ましくは5～50重量部である。この発泡剤としての水分の配合量も、生分解性可塑剤の配合量と同様に、本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体を製造する場合の重要なファクターである。得られた発泡体が、例えばシート状とならずに異形バラ状などとなった場合は、水分の配合量を増加させることにより、発泡を最適にし、例えばシート状にすることができる。

【0038】本発明に用いられる発泡性樹脂組成物には、前述したように、生分解性可塑剤として、ポリアルキレングリコール、多価アルコール及びポリカプロラクトンから選ばれる少なくとも1種を配合するものであるが、さらに必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、他の可塑剤を配合してもよい。可塑剤としては、加熱により、生分解性樹脂を可塑化するものであれば、

特に限定されないが、例えば、生分解性樹脂がセルロース・アセート系樹脂の場合には、フタル酸メチル等のフタル酸エステル、リン酸トリブチル等のリン酸エステル、セバシン酸ジオクチルやアジピン酸ジオクチル等の二塩基酸エステルなどが適宜選ばれる。しかし、この可塑剤を添加する場合には、発泡体が例えば、シート状にならない恐れがあるので、特に注意が必要である。そうした場合には、特定の生分解性可塑剤又は添加する可塑剤を低粘度のものにするなどして、適宜、発泡体を例えば、シート状にすることができる。

【0039】さらに、上記発泡性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の添加剤等を配合してもよく、例えば、熱安定剤、発泡調整剤、発泡助剤、増量材、生分解調整剤や分解性付与添加剤等が挙げられる。中でも、タルク、酸化珪素、酸化チタン（光触媒用のものより、粒径が大きいもの）、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、珪酸カルシウム等の無機系微粒子、セルロース粉末、キチン、キトサン、木粉、ステアリン酸金属塩等の有機系微粒子などの発泡調整剤、特にタルクは、該生分解性樹脂組成物に、好適な発泡性を付与することができるので、均一でかつ高度に発泡した発泡体が容易に得られる。このような発泡調整剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。さらに発泡性を向上させたり、発泡体製造時に副生される酸性物質を中和させると共にガスを発生させる目的で、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等の無機微粒子を併用してもよい。また、増量材として、オカラ、木粉、麩（小麦の皮）、米粉、澱粉、コーンスターチ、ソフトフェライト、ハードフェライト、古紙等を添加することもできる。さらに、生分解調整剤や分解性付与添加剤として、前記したように、油脂やケトン類（例えば、芳香族ケトン系化合物）、ジチオカルバミン酸の鉄あるいは銅塩、ベンゾフェノン、ジルコニウムのカルボン酸塩、ステアリン酸セリウム、酸化チタン、自動酸化剤（例えば、遷移金属類）、ノボン・ジャパン社製の商品名「デグラノボン」、及びそれらの組合せ等を添加することもできる。

【0040】本発明に用いられる発泡性樹脂組成物の好ましい態様として、セルロース・アセート系樹脂に、特定の生分解性可塑剤と、改質材としてのポリオレフィン系樹脂、生分解性付与材、発泡調整剤としてのタルク、及び発泡剤としての水分からなる生分解性樹脂組成物が挙げられ、また、この生分解性樹脂組成物には、上記した増量材を添加してもよい。この発泡調整剤としてタルクの発泡性樹脂組成物に対する配合量は、セルロース・アセート系樹脂100重量部に対して、5～50重量部、好ましくは10～30重量部の範囲である。配合量が5重量部未満であると、タルクを配合した効果が現れず、不均一で粗い発泡体が形成されやすく、一方5

0重量部を超えると、タルクの2次凝集が起こりやすくなるため、やはり不均一で粗い発泡体が形成されやすくなる。

【0041】6. セルロース・アセート系樹脂発泡体及びその製造方法

本発明のセルロース・アセート系樹脂発泡体は、前記の発泡性樹脂組成物を、Tダイ又はノズルから押し出すと同時に水分の気化膨張力により発泡させることにより製造される。そのため、本発明のセルロース・アセート系樹脂発泡体は、生分解性樹脂としてセルロース・アセートを主成分として含むものにより構成したことを特徴とするものであるが、さらに次の特徴を有している。

（1）水によって発泡させている。

（2）素材の主成分が生分解性であるため、汎用プラスチック発泡体に比べて様々な廃棄処理に対処できる。尚、改質材成分として、汎用プラスチックのポリオレフィン系樹脂を含有しているが、前記したように、生分解性特性は、損なわれない。特に、異なった3種類の生分解性成分を含有しているため、種々の環境においても、生分解することが期待できる。

（3）改質材成分として、汎用プラスチックのポリオレフィン系樹脂を含有しているため、汎用プラスチック発泡体と同等の特性を有している。

（4）生分解性樹脂がセルロース・アセートを主成分としているために、抗菌性に優れている。

（5）スターチ系の生分解性樹脂発泡体などに比べて雰囲気湿度によって衝撃性能が変動しなくて、強度的に優れている。

【0042】上記のセルロース・アセート系樹脂発泡体は、前述の如く、発泡性樹脂組成物を押し出すすると同時に水分の気化膨張力により発泡させることにより製造されるが、さらに、この製法を詳記すると、以下のようになる。セルロース・アセート系樹脂、特定の生分解性可塑剤、ポリオレフィン系樹脂（改質材）、生分解性付与材、発泡調整剤（タルクなど）及び水分（発泡剤）を含有する発泡性樹脂組成物は、所定の割合で調製された後、前方にTダイ又は押出ノズルを有する筒状容器内（例えば、混練押出機）に投入される。筒状容器内に水分を投入する方法としては、発泡用の生分解性樹脂組成物に予め所定量の水分を含有させるようにしてもよいし、或いは生分解性樹脂や特定の生分解性可塑剤などの生分解性樹脂配合物と共に水そのものをホッパ内に直接添加してもよく、生分解性樹脂配合物と水分とが一緒に供給されさえすればよい。また、その投入割合は、前記したように、セルロース・アセート系樹脂、生分解性可塑剤、ポリオレフィン系樹脂及び生分解性付与材からなる樹脂成分100重量部に対して、水分が3～100重量部、好ましくは5～50重量部であることが望ましい。

【0043】次いで、この生分解性樹脂組成物は、前記Ｔダイ又はノズルに押送するまでの間に、 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱溶融混練され、その結果、流動状の加熱加圧状態とされた後、リップ幅又は細孔口径が例えば $0.5\sim 5\text{mm}$ のＴダイ又はノズルから押し出される。溶融混練時間は、単位時間当たりの吐出量、溶融混練温度などにより異なってくるので一概に決定することはできないが、該混合物が均一に溶融混練されるに十分な時間であればよい。また、吐出部のＴダイ又は押出ノズルの温度は、前記溶融混練温度と同じでもよいが、吐出できる範囲内で該温度よりも低温にしてもよい。ここで、溶融混練に使用される押出機は、高温高圧下となって水分がセルロースアセート中に無理やり溶解されるようになっている限り、どのようなタイプの押出機でもよいが、通常は１軸又は２軸のスクリュタイプ押出機が用いられる。その後、Ｔダイ又はノズルから吐出された溶融生分解性樹脂組成物は、その温度及び水分量によって発泡開始位置が異なってくるが、通常はダイ部又はノズル部より約 0.1mm 離れた位置から発泡が開始され、発泡を終えた後、押し口の形状に合った、形態の発泡体が、二次成形の工程がなくても得ることができる。Ｔダイ（又はノズル）の押し口の形状は、丸、三角、四角、矩形、星形、中空等いずれであってもよく、また、細孔や異形のものにすることもでき、発泡体の用途や目的に応じて適宜選択すればよいが、通常、四角又は丸である。

【0044】 7. 生分解性樹脂発泡成形品及びその製造方法

本発明により得られたセルロース・アセート系樹脂発泡体は、前記したように、Ｔダイ又は押出ノズルの形状により種々の形態を有するが、その押出された原材を所定の寸法に切断してそのまま使用する場合や、板状発泡体を所望の形状に真空成形する場合を除き、通常は、セルロース・アセート系樹脂発泡体を、発泡体の大きさが短軸方向の切断面積を円に換算したときの直径が $3\sim 20\text{mm}$ 、好ましくは $5\sim 10\text{mm}$ の範囲にあるところのビーズ状又はペレット状に切断した後、熱賦形等により各種用途に応じた形態に二次成形し、生分解性樹脂発泡成形品として利用される。発泡体の二次成形方法は、従来から公知の熱賦形方法が好適である。この熱賦形方法としては、通常、プラスチック分野でシート材料などを成形する手段として常用されている圧縮成形（プレス成形）、真空成形、圧空成形や、熱プレスによる方法、加熱バス中で加熱する方法、熱風乾燥処理機により熱風を吹き付ける方法、水蒸気又は加熱水蒸気を型内に導入する方法などがあり、これらから適宜選択することができる。

【0045】発泡体を型内に充填して熱賦形する際の温度は、適宜選ばれるが、あまりに低温すぎると、発泡体間の接着不良が発生しやすく、逆にあまりに高温すぎると、

低融点の生分解性樹脂の熱劣化、着色、発泡体の収縮などが生じやすいため、通常は $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。さらに、熱賦形させる際に、バインダーを発泡体に付着せしめて発泡体間の接着強度を増すことも、必要に応じて用いられる。その際、バインダーは、生分解性であり非水溶性であることが、本発明の目的からして望ましい。

【0046】本発明により得られた生分解性樹脂発泡成形品は、前述したように、種々の特徴・利点を有している。すなわち、発泡成形品の使用期間中は分解せず、用済み後は土壤中で分解消滅を可能とする生分解性であって、焼却処理をしても有毒ガスや焼却炉劣化の問題がなく、寸法安定性や機械的特性にも優れている。したがって、その特徴を生かした各種用途に用いることができ、用途としては、特に限定されないが、具体的用途としては、例えば、食品包装容器、水質浄化材、断熱材、緩衝材、農業・建設・土木用フィルム等を例示することができる。

【0047】

【実施例】以下に、本発明について実施例及び比較例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に特に限定されるものではない。

【0048】[実施例 1～3] [セルロース・アセート系樹脂発泡体の製造と評価]

実施例 1 は、生分解性樹脂として、軟質の帝人株式会社製セルロース・ジアセート（表面硬度（ H_R ）：85、衝撃強度： $25\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 、流出温度： 155°C 、熱変形温度： 48°C 、酢化度：57%）（基準：100重量部）と、生分解性可塑剤として、日本ユニカー株式会社販売のポリカプロラクトン（商品名：TONEポリマー P-767、融点： 60°C 、密度： $1.145\text{g}/\text{cm}^3$ 、分子量：4万）（40重量部）とを用い、改質材として、低密度ポリエチレン（LDPE）（30重量部）、生分解性付与材として、コーンスターチ（30重量部）、発泡調整剤として、タルク（14重量部）を添加して、生分解性樹脂配合物とし、これに、発泡剤として、水分（31重量部）を添加して、混練押出機のホッパーに供給し、 180°C の温度で加熱溶融混練した後、ダイ幅 500mm 、リップ幅 0.5mm を有するＴダイ部から押し出して、生分解性樹脂の発泡体を得た。組成を表 1 に示す。実施例 2 は、生分解性可塑剤として、ポリカプロラクトンの代わりに、分子量 1000 のポリエチレングリコール（40重量部）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、生分解性樹脂の発泡体を得た。組成を表 1 に示す。実施例 3 は、生分解性可塑剤として、ポリカプロラクトンの代わりに、分子量 1000 のポリエチレングリコール（40重量部）を用い、また、改質材として、ポリエチレン樹脂を増量（80重量部）し、更に、光触媒として、粉末状酸化チタン光触媒 A（石原テクノ株式会社製の ST-O

1: X線粒径=7nm)を1.0重量部を用い、また、発泡剤として、水分(4.0重量部)を増量した以外は、実施例1と同様の方法で、生分解性樹脂の発泡体を得

た。組成を表1に示す。

【0049】

【表1】

組成(重量部)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
・セルロース・アセテート	100	100	100	100	100	100
・ポリカプロラクトン	40	—	—	40	40	—
・ポリエチレングリコール(MW=1000)	—	40	40	—	—	40
・低密度ポリエチレン(LDPE)	30	30	80	—	30	150
・コーンスターチ	30	30	30	30	—	30
・水分	3.1	3.1	4.0	3.1	3.1	5.0
・タルク	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
・粉末状酸化チタン光触媒A ^{*1}	—	—	1.0	—	—	—
生分解性評価(重量減少率%)						
・2ヶ月後	15	15	15	15	10	10
・4ヶ月後	30	30	30	30	20	20
・6ヶ月後	50	50	60	60	30	30
・9ヶ月後	80	80	85	90	50	40
・9ヶ月後の目視評価 ^{*2}	○	○	◎	◎	×	×
発泡体(成形品)の評価 ^{*3}						
・機械的特性(曲げ強度)	○	○	◎	×	○	◎
・押出発泡性	◎	◎	○	◎	◎	○

*1 石原テクノ株式会社製のST-01; X線粒径=7nmのもの使用。

*2 生分解性評価 : ◎合格(優れる) ○合格(普通) ×不合格(劣る)

*3 発泡体評価 : ◎合格(優れる) ○合格(普通) ×不合格(劣る)

【0050】[比較例1~3] 比較例1は、改質材として、低密度ポリエチレンを用いない以外は、実施例1と同様に行い、生分解性発泡体を得た。比較例2は、生分解性付与材として、コーンスターチを用いない以外は、実施例1と同様に行い、生分解性発泡体を得た。比較例3は、改質材として、低密度ポリエチレンを増量(150重量部)し、また、発泡剤として、水分(5.0重量部)を増量した以外は、実施例2と同様に行い、発泡体を得た。組成を表1に示す。

【0051】次に、これらの得られた6種類の発泡体を型内に充填して、熱風乾燥処理機により熱風を吹き付ける方法により、150℃で20分間熱賦形させ、評価試験に供することができる大きさの発泡成形品を得た。得られた成形品について、以下の評価試験を実施した。結果を表1に示す。

【0052】生分解性: 発泡成形品を土壌面に一定時間放置し、その分解状況を重量変化率(%)の測定及び目視評価した。

◎生分解性合格(優れる) ○合格(普通) ×不合格(劣る)

曲げ強度等: JIS K7221(硬質発泡プラスチックの曲げ試験方法)に準拠し、寸法、有効長: 200mm、幅: 50mm、高さ: 40mmの試験片について、曲げ強度を測定し、曲げ強度の測定値を相互比較して合格を判定した。押出発泡性: 押し出し、発泡、成形する際の、作業性や条件設定の難易度、仕上げ外観、発泡度合い等に支障、不利があるかを評価し総合判断する。

【0053】これらの評価結果から、実施例1~3は、比較例1~3に対し、発泡体の機械的特性又は生分解性に優れることが判明した。特に、比較例1は、改質材と

して、低密度ポリエチレンを含有しない組成物であるが、機械的特性に問題があり、また、比較例2は、生分解性付与材として、コーンスターチを含有しない組成物であるが、生分解性評価に問題があり、比較例3は、改質材として、低密度ポリエチレンを増量(150重量部)した組成物であるが、生分解性評価に問題があることが判明した。特に、実施例3は、低密度ポリエチレンを増量(80重量部)した組成物であるが、光触媒の効果もあり、発泡体の機械的特性と生分解性ともに優れる。したがって、生分解性樹脂組成物に、改質材として、ポリオレフィン系樹脂、例えば低密度ポリエチレン、及び生分解性付与材として、例えばコーンスターチを特定量含有することにより、生分解性と機械的特性を両立できることが判明した。

【0054】

【発明の効果】本発明のセルロース・アセテート系樹脂発泡体は、セルロース・アセテート系樹脂に、該樹脂の軟化点より低い融点を有する特定の生分解性可塑剤と、改質材としてのポリオレフィン系樹脂と、生分解性付与材とを各特定量配合してなる生分解性樹脂配合物を原料とし、かつ発泡剤として水分を用いる特殊な発泡体製法を適用したことにより、容易に得られる。このセルロース・アセテート系樹脂発泡体を用いた発泡成形品は、発泡成形品の使用期間中は分解せず、生分解性を有するため、用済み後に於いて焼却の必要性がなく、土壌中で容易に分解消滅する。そのため、焼却による有害物質の放出、焼却炉の損傷等から解放され自然汚染の恐れがない。しかも、従来のセルロース・アセテート系樹脂発泡体に比較して、寸法安定性や機械的特性及び熱賦形性に優れたセルロース・アセテート系樹脂発泡体を得られ

る。したがって、本発明のセルロース・アセレート系樹脂発泡体は、その特徴を生かし、食品包装容器、水質浄

化材、断熱材、緩衝材、農業・建設・土木用フィルム等の各種分野に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	タームコード (参考)
C O 8 L	3/02	C O 8 L	3/02
	23/06		23/06
	23/12		23/12
	55/00		55/00
// B 2 9 K	1:00	B 2 9 K	1:00
	105:04		105:04
	105:16		105:16

F ターム (参考) 4F074 AA01 AA02 AA03 AA17 AA22
 AA24 AA68 AA76 AC17 AC32
 AD04 BA34 BC11 CA22 CA24
 CC32X CC34X DA32 DA33
 DA34 DA46 DA57 DA58
 4F208 AA01 AA07 AA10 AA11 AB01
 AB07 AB15 AG20 MA01 MA02
 MA05 MB01 MG13 MG22
 4J002 AB021 AB042 AB052 AH002
 BB033 BB063 BB123 CF024
 CF194 DE136 DJ046 EC046
 EC056 FD024 FD026 FD206

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-200084

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl. C08J 9/12
B29C 51/06
B29C 51/10
C08K 5/00
C08L 1/12
C08L 3/02
C08L 23/06
C08L 23/12
C08L 55/00
// B29K 1:00
B29K105:04
B29K105:16

(21)Application number : 2000-007650

(71)Applicant : SUZUKI SOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.2000

(72)Inventor : NAKANISHI MOTOYASU

(54) CELLULOSE ACETATE BASED RESIN FOAM WITH BIODEGRADABILITY AND ALSO EXCELLENT MECHANICAL PROPERTY AND HEAT MOLDABILITY, AND CELLULOSE ACETATE BASED RESIN FOAM MOLDED ARTICLE WITH BIODEGRADABILITY AND ALSO EXCELLENT MECHANICAL PROPERTY AND DIMENSIONAL STABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an article obtained by using a cellulose acetate based resin foam which is biodegradable and, at the same time, excels in mechanical properties and dimensional stability.

SOLUTION: The cellulose acetate based resin foam molded article which is biodegradable and, at the same time, excels in mechanical properties and dimensional stability is obtained by subjecting a foamable resin composition comprising 100 pts.wt cellulose acetate based resin, 10-100 pts.wt. at least one biodegradability imparting material selected from corn starch, rice flour, starch, wood flour, straw, rice hulls, lees of bean curd, wheat-gluten bread, chitin, and chitosan and, in addition, 10-100 pts.wt. at least one modifier selected from polyethylene, polypropylene, and an ethylene/vinyl acetate copolymer to heat molding, compression molding, vacuum forming or pressure forming.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office